

PATENT COOPERATION TRF

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing: 16 March 2000 (16.03.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP99/04748	Applicant's or agent's file reference: R426.MS-144
International filing date: 02 September 1999 (02.09.99)	Priority date: 02 September 1998 (02.09.98)
Applicant: NAKAGAWA, Yoshiki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

28 January 2000 (28.01.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

. THIS PAGE BLANK (USPTO)

PENT COOPERATION TRE/

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year)
13 December 2000 (13.12.00)

Applicant's or agent's file reference
R426.MS-144

International application No.
PCT/JP99/04748

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
JAPON

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
02 September 1999 (02.09.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address

1) YASUTOMI, Yasuo
2) FURUTANI, Shinya
3) MURAKAMI, Kanako
Recruit Shin Osaka Building
4th floor
14-22, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku, Osaka-shi
Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address

Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

06-6300-3556

Facsimile No.

06-6300-3557

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

the receiving Office

the designated Offices concerned

the International Searching Authority

the elected Offices concerned

the International Preliminary Examining Authority

other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

91786325

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R426.MS-144	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP99/04748	International filing date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)	Priority date (day/month/year) 02 September 1998 (02.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/42, 8/00, 299/00		
Applicant	KANEKA CORPORATION	

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 January 2000 (28.01.00)	Date of completion of this report 09 August 2000 (09.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04748

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04748

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	19-32,35-55	YES
	Claims	1-18,33,34	NO
Inventive step (IS)	Claims	19-32,35-55	YES
	Claims	1-18,33,34	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-55	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: [JP, 8-325324, A (Dow Corning Corporation), 10 December, 1996 (10.12.96); the claims; page 5, column 7, line 39 to column 8, line 38; page 6, column 9, lines 5-8; page 6, [0027]-[0028]; page 7, column 11, lines 6-9; chemical formula 7; working examples 1, 5; & US, 5561210, A & EP, 745614, A]

Document 2: [JP, 7-53882, A (Kaneka Corporation), 28 February, 1995 (28.02.95); the claims; working example 1, synthesis example 1; [0008]-[0012]; page 3, column 4, lines 3-11; [0026]-[0031]; (Family: none)]

Document 3: [US, 5741859, A (Dow Corning Corporation), 21 April, 1998 (21.04.98); column 4, lines 6-34; & EP, 856540, A & JP, 10-259251, A]

Document 4: [JP, 1-197509, A (Dow Corning Corporation), 9 August, 1989 (09.08.89); the claims; & US, 4808664, A & EP, 320259, A]

(Concerning claim 1)

The invention of claim 1 is a vinyl polymer having a silanol group at its end. Said invention does not appear to be novel in view of any of documents 1, 2 or 3.

Document 1 discloses a telechelic polydiene that has silanol as its end group (the claims; page 6, column 9, lines 5-8). This polydiene corresponds to the vinyl polymer of claim 1 (see the description, page 7, lines 3-4), and so it is considered that the invention of claim 1 is disclosed in document 1.

Document 2 contains disclosures concerning the synthesis of a polyisobutylene having a silanol group at its end (the claims; working example 1, synthesis example 1). A polyisobutylene is a vinyl polymer, and so it is considered that the invention of claim 1 is disclosed in document 2.

Document 3 also contains disclosures concerning the synthesis of a polyisobutylene having a silanol group at its end (column 4, lines 6-34), and so it is considered that the invention of claim 1 is disclosed in document 3.

(Concerning claim 2)

Claim 2 sets restrictions (on the invention of claim 1) in terms of the principal chain monomer. However, the invention of claim 2 does not appear to be novel in view of either of documents 1 or 2.

Document 1 discloses the fact that, in the case of the telechelic polydiene, block copolymerization with styrene, methyl methacrylate or the like is carried out (page 5, column 7, line 39 to column 8, line 38). This 'styrene, methylmethacrylate or the like' corresponds to the monomer used in the invention of claim 2.

The polyisobutylene disclosed in document 2 could include an aromatic vinyl compound or a vinyl silane as a copolymer component (page 3, column 4, lines 3-11).

(Concerning claims 3, 4)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04748

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of Box V (Citations and explanations):

Claims 3 and 4 set restrictions on the inventions of claims 1 and 2 in terms of the silanol group. However, the inventions of claims 3 and 4 do not appear to be novel in view of any of documents 1, 2 and 3.

Document 1 [see page 6, [0027], [0028]], document 2 [see [0008]-[0012]] and document 3 [see column 4, lines 6-34] contain disclosures concerning the silanol group.

(Concerning claim 5)

Claim 5 set restrictions on the inventions of claims 1-4 in terms of the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight. However, the invention of claim 5 does not appear to be novel in view of document 1.

Document 1 (see working example 5) contains disclosures concerning the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight.

(Concerning claims 6-11)

Claims 6-11 set restrictions on the polymer of claim 1 in terms of the atomic transfer radical polymerization method used. However, the inventions of claims 6-11 do not appear to be novel in view of any of documents 1, 2 and 3.

The method for manufacturing the polymer is certainly different to the methods disclosed in documents 1-3, but the obtained polymer itself is the same.

(Concerning claims 12-18)

Claims 12-18 set restrictions on the inventions of claims 1-11, with the inventions of claims 12-18 being curable compositions that contain specific silicon compounds. Said inventions do not appear to be novel in view of document 2.

Document 2 [see the claims; [0026]-[0031]] discloses a curable composition that contains a specific silicon compound.

(Concerning claims 33, 34)

The inventions of claims 33 and 34 are vinyl polymers having a hydrolyzable silyl group at their end. Said inventions do not appear to be novel in view of document 4.

Document 4 discloses a polyisobutylene having a hydrolyzable silyl group at its end (see the claims). Here, the polyisobutylene is a vinyl polymer, and even though the manufacturing method differs the polymer itself is the same as that disclosed in the present application.

HIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT 36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 R 4 2 6. M S - 1 4 4	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04748	国際出願日 (日.月.年) 02.09.99	優先日 (日.月.年) 02.09.98
国際特許分類 (IPC) Int. C17 C08F8/42, C08F8/00, C08F299/00		
出願人（氏名又は名称） 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT 36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I 国際予備審査報告の基礎
II 優先権
III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
IV 発明の単一性の欠如
V PCT 35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
VI ある種の引用文献
VII 国際出願の不備
VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.01.00	国際予備審査報告を作成した日 09.08.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 邦彦 4 J 8215 印
電話番号 03-3581-1101 内線 6827	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
明細書 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____	項、	出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面 第 _____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
図面 第 _____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲	19-32, 35-55	有
請求の範囲	1-18, 33, 34	無

進歩性 (I S)

請求の範囲	19-32, 35-55	有
請求の範囲	1-18, 33, 34	無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲	1-55	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

刊行物1: JP, 8-325324, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 10. 12. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲, 第5頁第7欄第39行-第8欄第38行, 第6頁第9欄第5行-第8行, 第6頁【0027】-【0028】、第7頁第11欄第6行-第9行, 化学式7, 実施例1、実施例5 & US, 5561210, A & EP, 745614, A

刊行物2: JP, 7-53882, A (鐘淵化学工業株式会社), 28. 2月. 1995 (28. 02. 95), 特許請求の範囲, 実施例1合成例1、【0008】-【0012】、第3頁第4欄第3行-第11行、【0026】-【0031】(ファミリー無し)

刊行物3: US, 5741859, A (Dow Corning Corporation), Apr, 21, 1998 (21. 04. 98) 第4欄第6行-第34行 & EP, 856540, A & JP, 10-259251, A

刊行物4: JP, 1-197509, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 9. 8. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲 & US, 4808664, A & EP, 320259, A

(請求項1について)

請求項1に係る発明は、末端にシラノールを有するビニル系重合体であるが、刊行物1、刊行物2または刊行物3から新規性を有しない。

刊行物1には、シラノールを末端基とするテレキリ・ポリジエンが開示されている (特許請求の範囲、第6頁第9欄第5行-第8行)。ポリジエンは、請求項1に係る発明でいうビニル系重合体に該当する (明細書第7頁第3行-第4行) から、請求項1に係る発明は、刊行物1に開示されている。

刊行物2に末端にシラノール基を有するポリイソブチレンの合成について開示されている (特許請求の範囲、実施例1合成例1)。ポリイソブチレンはビニル系重合体であるから、請求項1に係る発明は、刊行物2に開示されている。

刊行物3にも、末端にシラノール基を有するポリイソブチレンの合成について開示されている (第4欄第6行-第34行) から、請求項1に係る発明は、刊行物3に開示されている。

(請求項2について)

請求項2に係る発明は、主鎖モノマーで限定しているが、刊行物1または刊行物2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

から新規性を有しない。

刊行物1には、テレキリ・ポリジエンは、ステレン、メチルメタクリレート等とブロック共重合させることが開示されている（第5頁第7欄第39行—第8欄第38行）。このステレン、メチルメタクリレート等は、請求項2に係る発明で用いているモノマーである。

刊行物2に記載されているポリイソブチレンは、芳香族ビニル化合物やビニルシラン類も共重合体成分として含み得る（第3頁第4欄第3行—第11行）。

（請求項3、4について）

請求項3、4に係る発明は、シラノール基について、請求項1、2に係る発明を限定しているが、刊行物1、刊行物2または刊行物3から新規性を有さない。

刊行物1（第6頁【0027】、【0028】参照）、刊行物2（【0008】—【0012】参照）、刊行物3（第4欄第6行—第34行）に、シラノール基について、開示されている。

（請求項5について）

請求項5に係る発明は、重量平均分子量と数平均分子量との比で請求項1～4に係る発明を限定しているが、刊行物1から新規性を有さない。

刊行物1（実施例5参照）に、重量平均分子量と数平均分子量との比について、開示されている。

（請求項6—11について）

請求項6—11に係る発明は、原子移動ラジカル重合法により請求項1に係る発明の重合体を限定しているが、刊行物1、刊行物2または刊行物3から新規性を有さない。

確かに、重合体の製法としては刊行物1—3に記載されている発明とは異なっているが、しかしながら、得られる重合体自体が異なるとはいえない。

（請求項12—18について）

請求項12—18に係る発明は、特定のケイ素化合物を含有する硬化性組成物であることで、請求項1～11に係る発明を限定しているが、刊行物2から新規性を有さない。

刊行物2（特許請求の範囲、【0026】—【0031】参照）に特定のケイ素化合物を含有する硬化性組成物が開示されている。

（請求項33、34について）

請求項33、34に係る発明は、末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体であるが、刊行物4から新規性を有さない。

刊行物4には、末端に加水分解性シリル基を有するポリイソブチレンが開示されている（特許請求の範囲参照）。ここで、ポリイソブチレンは、ビニル系重合体であり、製造方法は異なるが、重合体自体としては、差異がない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許条約に基づいて公開された国際出願



R.A

(51) 国際特許分類6 C08F 8/42, 8/00, 299/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/14127
		(43) 国際公開日 2000年3月16日(16.03.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04748	(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 1999年9月2日(02.09.99)	(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(30) 優先権データ 特願平10/247665 特願平10/260193 特願平10/260194	1998年9月2日(02.09.98) JP 1998年9月14日(14.09.98) JP 1998年9月14日(14.09.98) JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP) 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 藤田雅幸(FUJITA, Masayuki)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番8号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP)	

(54) Title: POLYMER, PROCESSES FOR PRODUCING POLYMER, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称 重合体、重合体の製造方法及び組成物

(57) Abstract

A vinyl polymer having a silanol, hydrolyzable silyl, or functional acrylic group at an end; a process for producing a vinyl polymer having a hydrolyzable silyl group at an end, which comprises reacting a vinyl polymer having a silanol group at an end with a silicon compound having two or more hydrolyzable groups; and a process for producing a vinyl polymer having a functional acrylic group at an end, which comprises reacting a vinyl polymer having a silanol group at an end with a silicon compound represented by the following general formula: $XSiR_2-G-O-C(O)C(L)=CH_2$ wherein X is a hydrolyzable group.

末端にシラノール基、加水分解性シリル基又はアクリル官能性基を有するビニル系重合体、

末端にシラノール基を有するビニル系重合体に、加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることからなる、末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の製造方法、並びに

末端にシラノール基を有するビニル系重合体に、下記一般式で表されるケイ素化合物を反応させることからなる、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体の製造方法を提供する。



式中、Xは加水分解性基である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	K Z	カザフスタン	R U	ロシア
A L	アルベニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	S D	スーダン
A M	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	S E	スウェーデン
A T	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	S G	シンガポール
A U	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	S I	スロヴェニア
A Z	オゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	S K	スロヴァキア
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LT	リトアニア	S L	シエラ・レオネ
B B	バルバドス	G D	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	S N	セネガル
B E	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	S Z	スウェーデン
B F	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	T D	チャード
B G	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	T G	トーゴー
B J	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B R	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	T Z	タンザニア
B Y	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M	トルクメニスタン
C A	カナダ	HR	クロアチア	共和国		T R	トルコ
C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	ML	マリ	T T	トリニダッド・トバゴ
C G	コンゴー	ID	インドネシア	M N	モンゴル	U A	ウクライナ
C H	イスス	IE	アイルランド	M R	モーリタニア	U G	ウガンダ
C I	コートジボアール	IL	イスラエル	M W	マラウイ	U S	米国
C M	カメルーン	IN	インド	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C N	中国	IS	イスランド	N E	ニジェール	V N	ヴィエトナム
C R	コスタ・リカ	IT	イタリア	N L	オランダ	Y U	ユーロースラビア
C U	キューバ	J P	日本	N O	ノールウェー	Z A	南アフリカ共和国
C Y	キプロス	KE	ケニア	N Z	ニューカaledonia	Z W	ジンバブエ
C Z	チエコ	K G	キルギスタン	P L	ボラランド		
D E	ドイツ	K P	北朝鮮	P T	ポルトガル		
D K	デンマーク	K R	韓国	R O	ルーマニア		

明 細 書

重合体、重合体の製造方法及び組成物

5 技術分野

本発明は、末端にシラノール基、加水分解性シリル基又はアクリル官能性基を有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

10 背景技術

分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、特に(メタ)アクリル系重合体は、主鎖と架橋点の高い耐候性を利用して、高耐候性塗料として利用されている。これらの(メタ)アクリル系重合体は、通常、架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系モノマーを他のモノマーと共に重合する方法により製造されるので、架橋性シリル基が分子鎖中の任意の位置に存在しており、従ってゴム用途に用いるのは困難である。一方、架橋性シリル基を分子末端に有する(メタ)アクリル系重合体を製造して、シーリング材や接着剤に利用しようとする試みがある。分子末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法としては、例えば、特公平3-14068において、(メタ)アクリル系モノマーを、架橋性シリル基含有メルカプタン、架橋性シリル基を有するジスルフィド、および架橋性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法が、また、特公平4-55444において、アクリル系モノマーを架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物、またはテトラハロシランの存在下に重合させる方法が開示されている。また、特開平6-211922には、水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより、まず末端に水酸基を有するアクリル系重合体を合成し、さらに水酸基を変換することを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法が記載されている。

一般的な重合体末端への架橋性シリル基の導入法としては、重合体末端のアルケニル基へのヒドロシリル化反応によるものが挙げられる。しかし、シラノール

基とヒドロシリル基を併せ持つ化合物は不安定で入手が困難であり、この方法により重合体末端へのシラノール基の導入は困難である。

一方、架橋性シリル基の内でシラノール基は反応性が高く、その反応性の高さを利用して特にシリコーンの分野では良く利用されている。しかし、シリコーン以外でシラノール基を末端に有する重合体は上述のように製造が困難なためほとんど知られていない。

また、架橋性シリル基の内で、ケトオキシモ基、アシロキシ基等は反応性が高く、その反応性の高さを利用して特にシリコーンの分野では良く利用されている。しかし、シリコーン以外でケトオキシモ基、アシロキシ基等を末端に有する重合体は上述のように製造が困難なためほとんど知られていない。

ところで、分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。しかし、アルケニル基を末端に有する（メタ）アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などをを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル官能性基を、ラジカル重合により重合される（メタ）アクリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

一方、光硬化性組成物においては、多くの場合、アクリル官能性基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。これを回避するためにアクリル官能性基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものなどは得られない。

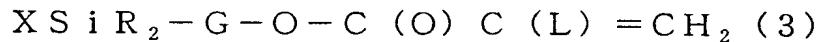
本発明は、上記現状に鑑み、分子末端にシラノール基、加水分解性シリル基又はアクリル官能性基を有する、構造が良く制御されたビニル系重合体及びその製法を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

5 第一の本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）、及び、これを含有する硬化性組成物である。

第二の本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることからなる、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（II）の製造方法、

この製造方法により得ることができる、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（II）、及び、これを含有する硬化性組成物である。

第三の本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、一般式（3）で表わされるケイ素化合物を反応させることからなる、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体（III）の製造方法、



（式中、Rは、炭素数1～14の炭化水素基、又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基であり、2つあるRは同一でも異なっていてもよい。Xは加水分解性基であり、Gは炭素数1～4のアルキレン基であり、Lは水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基である。）、

この製造方法により得ることができる、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体（III）、及び、これを含有する硬化性組成物である。

以下に本発明を詳述する。

発明の詳細な開示

第一の本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合

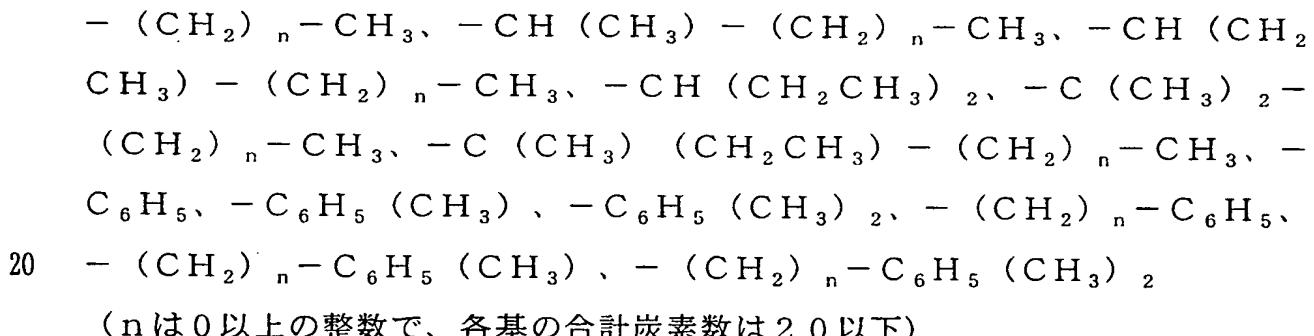
体 (I) である。

シラノール基としては特に限定されないが、一般式 (1) で示されるものが例示される。



5 (式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。R¹又はR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2又は3を示し、bは0、1又は2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。) 限定はされないが、一般式 (1) においてm=0であるシラノール基が好ましい。

10 R¹およびR²の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。



本発明におけるシラノール基としては、さらに具体的には、-Si(CH₃)₂OH基が好ましい。

25 第一の本発明によるビニル系重合体 (I) の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ethyl-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-

ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、
5 (メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、
15 (メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー(本明細書中において芳香族ビニル系モノマーともいう)；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリ

リルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させてもよく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

第一の本発明によるビニル系重合体（I）の分子量分布、すなわち重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w／M_n）については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るために、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーセーションクロマトグラフィー（G P C）で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやT H Fを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

第一の本発明によるビニル系重合体（I）の数平均分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

＜シラノール末端ビニル系重合体（I）の製造＞

以下に、第一の本発明による少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール基を有する重合体の適当な合成法については、*Advances in Inorganic Chemistry* vol. 42, p. 5 142 (1995) の P. D. Lickiss の論文を参照できる。

基本的には、第一の本発明によるビニル系重合体 (I) は、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、得られた少なくとも 1 つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に対して、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

この工程について以下、詳細に説明する。

<重合>

まず、ビニル系モノマーを重合して、アルケニル基などの特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する。重合方法としては特に限定されないが、モノマーの汎用性、重合の簡便さからラジカル重合が好ましい。ここでラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量の使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリー ラジカル重合であるため、重合速度は高く、またラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合の制御は困難である。その結果、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広くなるため、比較的粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1. 1 ~ 1. 5 程度) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization)

n : A T R P) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

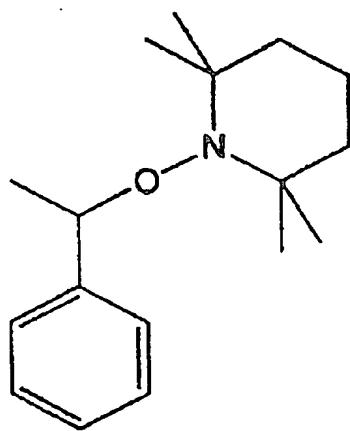
まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O[·]) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO) 、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤 1 モルに対し、ラジカル開始剤 0.1 ~ 1.0 モルが適当である。

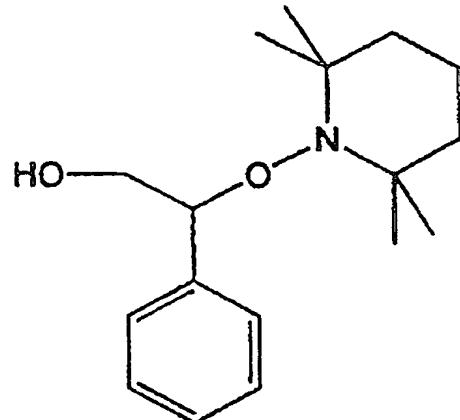
ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、2993頁で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

20



25



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に当該官能基を有する

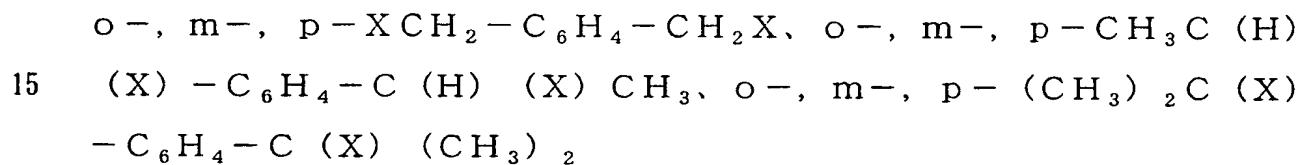
重合体が得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

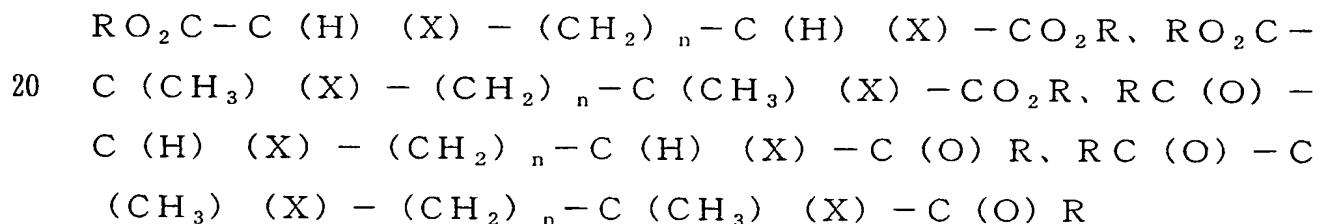
5 次に、本発明で用いるリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

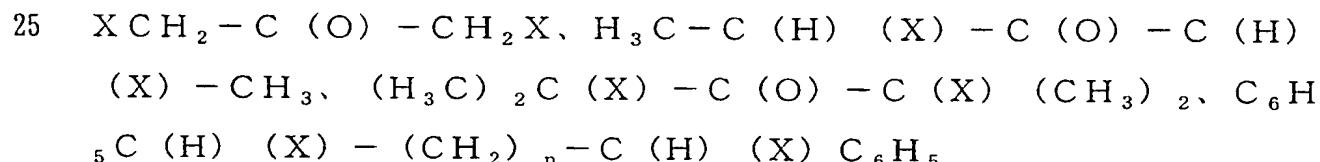
この重合法を用いて両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、



（ただし、上記式中、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す）

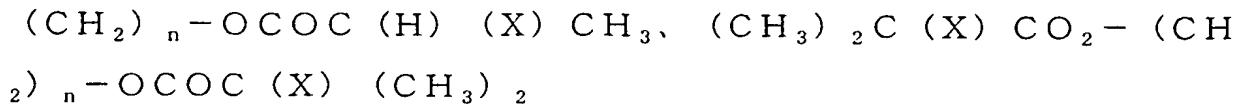


（上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す）

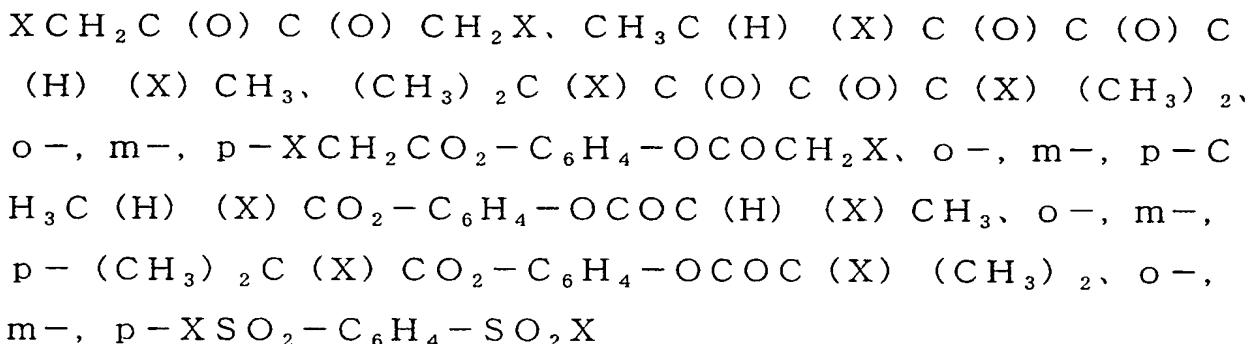


（上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す）





(上記式中、nは1~20の整数を表す)



10 (上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好みは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好みのものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好み。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(Ph_3P)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(Ph_3P)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(Ph_3P)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(Bu_3P)_2$)も、触媒として好適である。

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、
 例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒ
 ドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテ
 ル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水
 5 素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン
 系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチ
 ルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、
 10 プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢
 酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート
 等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合し
 て用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体
 とする系においても重合を行うことができる。

この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ま
 しくは、室温～150℃の範囲である。

15

＜アルケニル基導入＞

少なくとも1つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法は、
 以下の(A)～(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定される
 ものではない。

20 (A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接ア
 ルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲン
 をアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はさ
 れないが、一般式(4)で示されるものが好ましい。

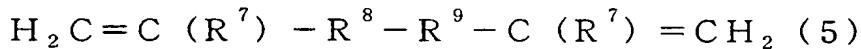
25 -C(R⁵)(R⁶)(X) (4)

(式中、R⁵およびR⁶はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基
 を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をア
 ルケニル基含有官能基に置換する方法。

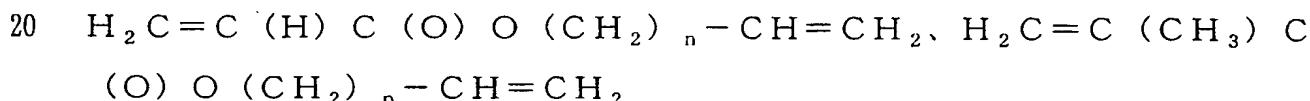
上記合成法（A）の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる（A-a）～（A-b）の方法などを挙げることができる。

（A-a）リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式（5）等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

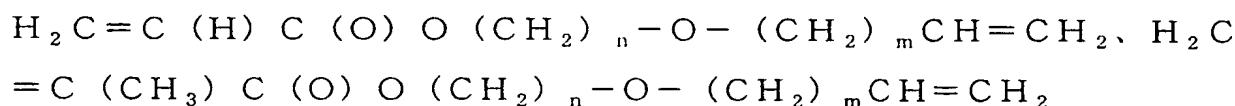


式中、 R^7 は水素またはメチル基を表し、互いに同一であっても異なっていてよい。 R^8 は $-C(O)O-$ （エステル基）、または $O-$ 、 $m-$ もしくは p -フェニレン基を表す。 R^9 は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有してもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^8 がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、 R^8 がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。上記一般式（5）における R^9 としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $O-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ や $-O-CH_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

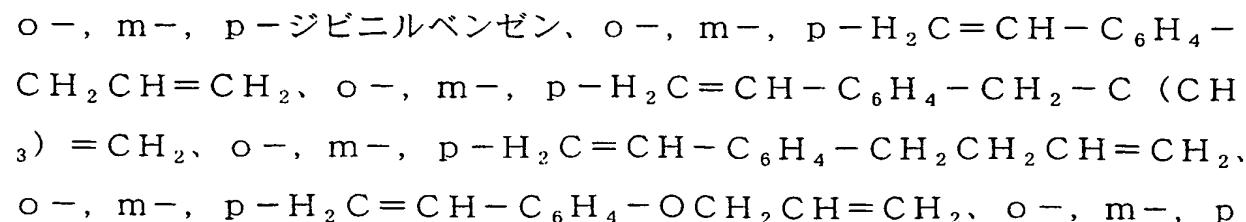
上記一般式（5）の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のものが好ましい。

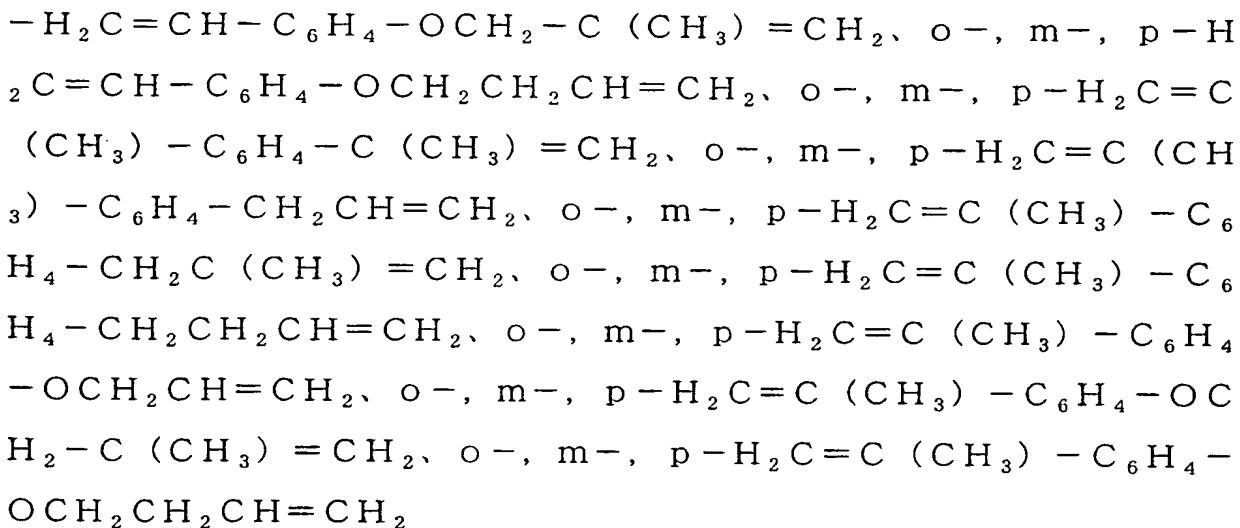


上記の各式において、 n は0～20の整数を表す。



上記の各式において、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数を表す。



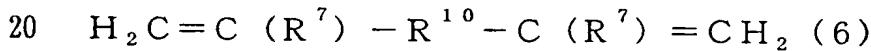


10 上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

15 (A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(6)に示される化合物等が挙げられる。



式中、 R^7 は水素またはメチル基を表し、互いに同一でも異なっていてもよい。

R^{10} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。

上記一般式(6)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンが好ましい。

上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、少なくとも1つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A)

– b) の方法が好ましい。

上記合成法 (B) における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 (4) で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (B – a) ~ (B – d) の方法などを挙げることができる。

(B – a) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 (4) で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

10 このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式 (4) のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

15 アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式 (7) で示される化合物が好ましい。



(式中、R⁷は上述したものと同様である。R¹¹およびR¹²は水素、または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、または炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なっていてもよい。R¹³は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。) 上記一般式 (7) の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ (n-オクチル) 錫、アリルトリ (シクロヘキシル) 錫等が例示される。

20 アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

(B – b) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 (4) で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 (8) 等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^7 は上述したものと同様である。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。 R^{14} は1個以上のエーテル結合を含んでいてよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{15} および R^{16} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{15} および R^{16} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ （エステル基）、 $-C(O)R$ （ケト基）、 $-CON(R_2)$ （アミド基）、 $-COSR$ （チオエステル基）、 $-CN$ （ニトリル基）、 $-NO_2$ （ニトロ基）等が挙げられる。置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{15} および R^{16} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

上記一般式(8)のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

一般式(8)のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

$H_2C=CH-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、
 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 O^- 、 m^- 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 O^- 、 m^- 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$ 、 O^- 、 m^- 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 O^- 、 m^- 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-C$

H (C (O) CH₃) (CO₂C₂H₅) , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH (C (O) CH₃) (CO₂C₂H₅) , H₂C=CH-CH (C (O) CH₃)₂ , H₂C=CH-(CH₂)_nCH (C (O) CH₃)₂ , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH (C (O) CH₃)₂ , o-, m-, p-

5 H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH (C (O) CH₃)₂ , H₂C=CH-CH (CN) (CO₂C₂H₅) , H₂C=CH-(CH₂)_nCH (CN) (CO₂C₂H₅) , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH (CN) (CO₂C₂H₅) , H₂C=CH-CH (CN)₂ , H₂C=CH-(CH₂)_nCH (CN)

10 ₂ , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH (CN)₂ , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH (CN)₂ , H₂C=CH-(CH₂)_nNO₂ , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂NO₂ , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₅ (CO₂C₂H₅) , H₂C=CH-(CH₂)_nCH (C₆H₅) (CO₂C₂H₅) , o-, m-

15 - , p-H₂C=CH-C₆H₄-CH (C₆H₅) (CO₂C₂H₅) , o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH (C₆H₅) (CO₂C₂H₅)

上記式中、nは1～10の整数を表す。

上記化合物からプロトンを引き抜き一般式(8)のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアル

キルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

5 上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

10 上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

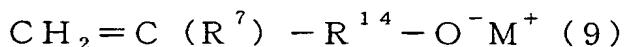
15 上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式(8)で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(4)のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(4)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子

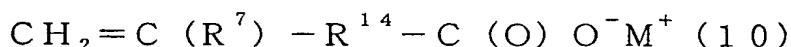
化合物と反応させる方法。

金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例え
5 ば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ま
10 しい。

(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(4)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(9)等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式(10)等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^7 、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^7 、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。)

20 一般式 (9) および (10) で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては
以下のような化合物：

$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ （ n は、2～20の整数を表す。）、
5 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{(CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ （ m 及び
 n は、同一又は異なって、0～19の整数を表す。）、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ （ n は、0～13の整数を表す。）等のカルボキシル基含有化合物；
10 等が挙げられる。

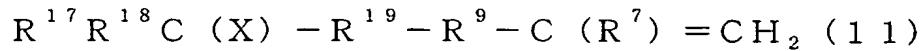
上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式（9）あるいは（10）のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式（8）のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

上記合成法（B）の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができる
 ことから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、
20 遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合
 体末端のハロゲン、好ましくは一般式（4）で表されるハロゲンを少なくとも1
 個有するビニル系重合体のハロゲンを（B-d）の方法により変換することによ
 りアルケニル基を導入する方法が好ましい。（B-d）の方法の中では一般式
 （10）等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる
25 方法がより好ましい。

有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属
 錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いる
 ことを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機
 ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端

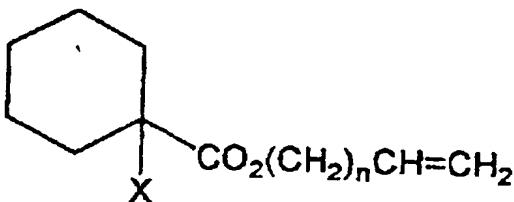
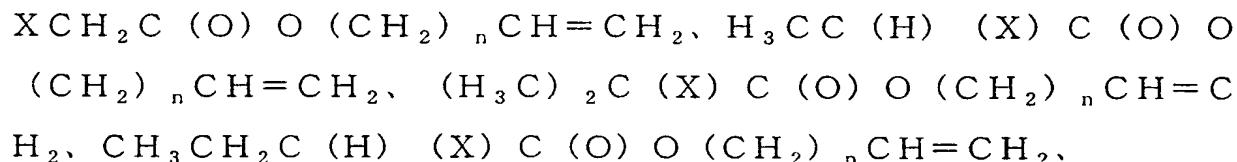
が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(4)の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式(11)に示す構造を有するものが例示される。

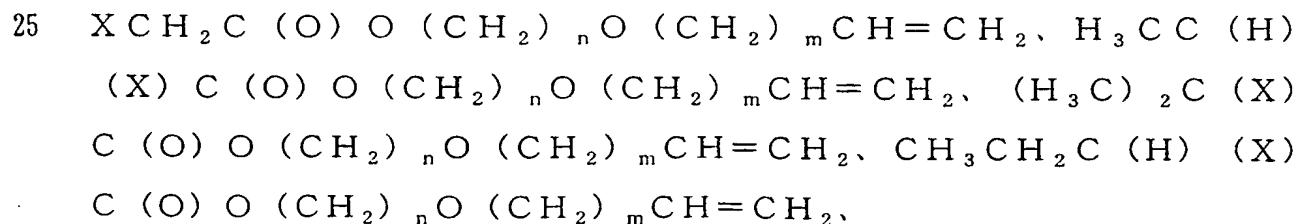


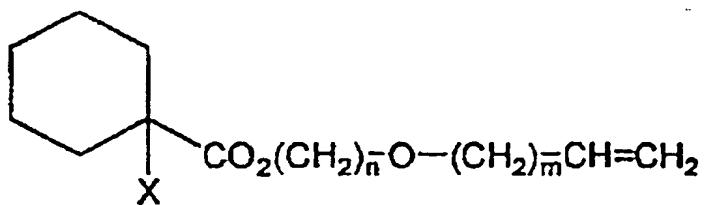
(式中、 R^7 、 R^9 およびXは上述したものと同様である。 R^{17} 、 R^{18} は水素または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または他端において相互に連結したものを表す。 R^{19} は $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。)

一般式(11)で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

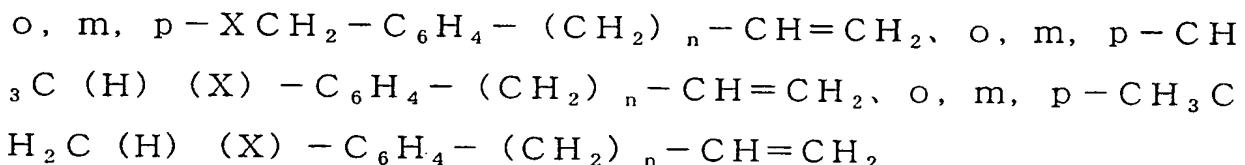


上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

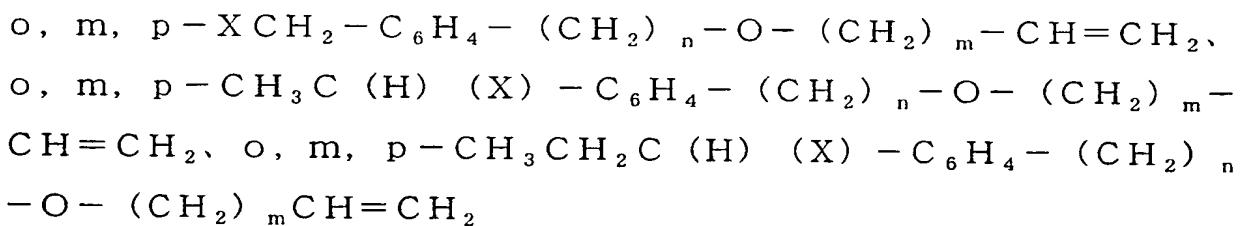




5 上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を、mは0～20の整数を表す。

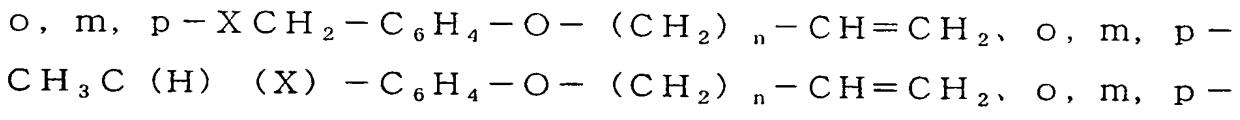


10 上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

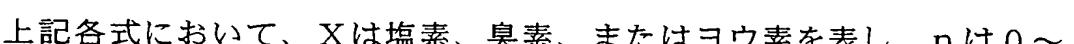


15

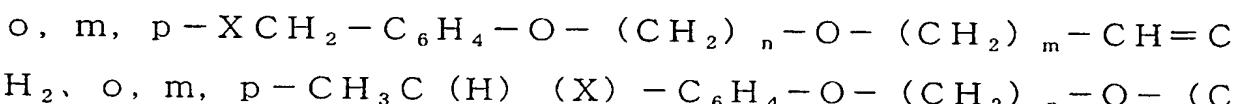
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。



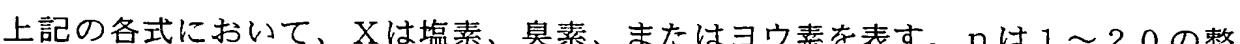
20



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す。



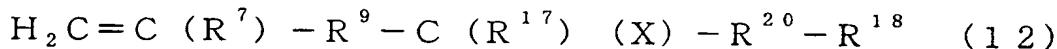
25



上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(12)で示さ

れる化合物が挙げられる。



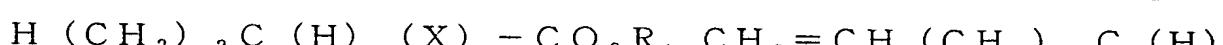
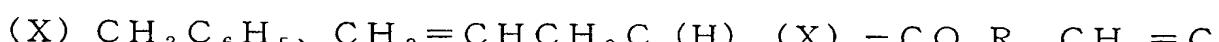
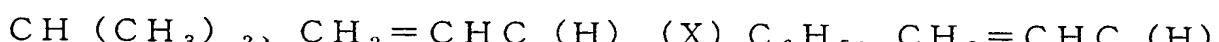
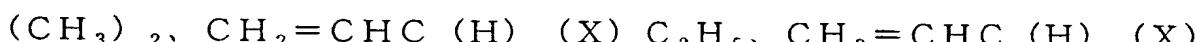
(式中、 R^7 、 R^9 、 R^{17} 、 R^{18} 、 X は上述したものと同様である。 R^{20} は、 直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、 または、 $O-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。)

R^9 は直接結合、 または炭素数 1 ~ 20 の 2 倍の有機基 (1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い) であるが、 直接結合である場合は、 ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、 ハロゲン化アリル化合物である。この場合は、 隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{20} として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、 直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、 炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{17} としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、 フェニレン基が好ましい。

上記一般式 (12) の化合物は、 具体的には下記の化合物を例示できる。



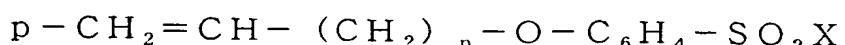
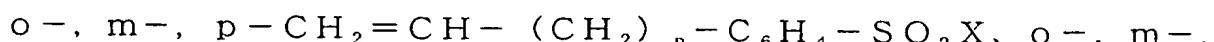
(X) CH_3 、 $CH_2=CH(C_2H_5)C(H)$ (X) CH_3 、 $CH_2=CHC(X)$



(X) $-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8C(H)$ (X) $-CO_2R$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)$ (X) $-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)$ (X) $-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)$ (X) $-C_6H_5$

上記各式において、 X は塩素、 臭素、 またはヨウ素を表す。 R は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、 アリール基、 アラルキル基を表す。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物は、 具体的には下記の化合物を例示できる。



(上記各式において、 X は塩素、 臭素、 またはヨウ素を表す。 n は 0 ~ 20 の整

数を表す。)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式(4)で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；

シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；

硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、

置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

上記合成法 (C) の水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されない 5 が、具体的には次に述べる (C - a) ~ (C - d) の方法などを挙げることができる。なお、上記の水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、後述する (D - a) ~ (D - i) の方法により得ることができる。

(C - a) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのよう 10 なアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

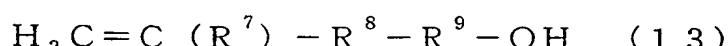
(C - b) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

(C - c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体を (メタ) アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応 15 させる方法。

(C - d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

(C) の方法で用いる水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す (D - a) ~ (D - f) のような方法が例示されるが、これらの 20 方法に限定されるものではない。

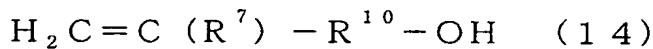
(D - a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式 (13) 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。



25 (式中、R⁷、R⁸ および R⁹ は上述したものと同様である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

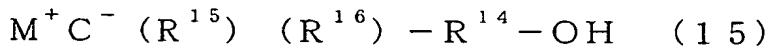
(D - b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式(14)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^7 および R^{10} は上述したものと同様である。) 上記一般式(14)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(D - c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(4)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

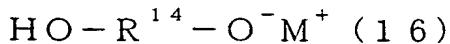
(D - d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(4)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(15)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



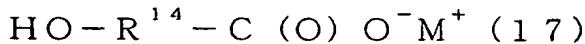
(式中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は上述したものと同様である。)

(D - e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(4)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(D - f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(4)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(16)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(17)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{14} および M^+ は上述したものと同様である。)

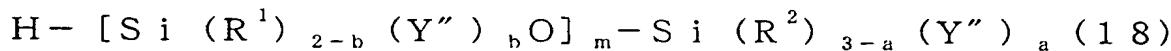
5 本発明では (D-a) ~ (D-b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (D-b) の方法がさらに好ましい。また、(D-c) ~ (D-f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (D-f) の方法がさらに好ましい。

10

<ヒドロシリル化反応>

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有すビニル系重合体に対して、ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物を用いてヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にケイ素原子と結合した加水分解性基を導入することができる。

15 ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式 (18) で示される化合物が挙げられる。



20 (式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は、
 $(R')_3SiO - (R')$ は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい) で示されるトリオルガノシリキシ基を示し、 R^1 又は R^2 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y'' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は 0、1、2 又は 3 を示し、 b は 0、1 又は 2 を示す。 m は 0 ~ 19 の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。) この内、 $m = 0$ のものが好ましい。

25 Y'' としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキ

シ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロロシラン、特にクロロジメチルシランが好ましい。

5 ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるので、過剰量用いるのが
10 好ましい。

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例
15 示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）イソプロピルベンゼンのよ
うなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイル
20 ペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金（0）-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒

の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。

これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

5 触媒量としては特に制限はないが、重合体のアルケニル基 1mol に対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}\text{mol}$ の範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}\text{mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8}mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1}mol 以上用いないのが好ましい。

10 ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

15 ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ で行われる。

＜加水分解反応＞

上記のようにして製造された重合体末端の、ケイ素原子に結合した加水分解性基を加水分解すると、シラノール基に変換することができる。

加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、 Pd/C 触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる (J. Org. Chem., 31, 885 (1966))、あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることができる。

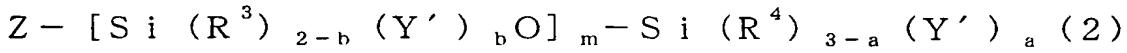
25 加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に $0 \sim 60^\circ\text{C}$ において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

＜＜硬化性組成物＞＞

第一の本発明による少なくとも1つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)は、シラノール基の縮合反応を利用して硬化性組成物に用いることができる。

シラノール基が重合体1分子中に2つより多く存在する場合は、この重合体だけで縮合架橋することができるが、その場合でも、そして、それ以外の場合には特に、限定はされないが、ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物や、ケイ素原子に結合した加水分解性基(水酸基を除く)を有する重合体を含む組成物とすることが好ましい。

ケイ素原子と結合した加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式(2)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO - (R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。 R^3 又は R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y' は水酸基以外の加水分解性基を示す。Zは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、若しくは $(R')_3SiO - (R'$ は上記と同じ)、又は、水酸基以外の加水分解性基を示す。aは0、1、2又は3を示し、bは0、1又は2を示す。mは0～19の整数である。ただし、Zが加水分解性基の場合、 $a + m b \geq 1$ であることを満足し、Zが加水分解性基でない場合、 $a + m b \geq 2$ であることを満足するものとする。)

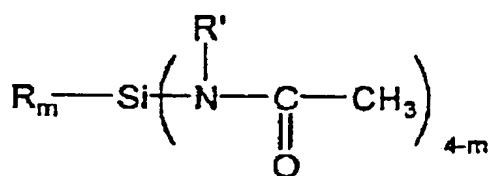
一般式(2)における加水分解性基(Y' 及びZ)としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基からなる群から選ばれることが好ましい。

加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、さらに具体的には、メチルトリスメチルエチルケトオキシモシラン、ビニルトリスメチルエチルケトオキシモシラン等のオキシモシラン類、メチルトリスアセト

キシシラン、エチルトリスアセトキシシラン、ビニルトリスアセトキシシラン等のアセトキシシラン類、メチルトリスメトキシシラン、エチルトリスメトキシシラン、ビニルトリスメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のアルコキシシラン類、下式で示されるようなアミドシラン類、下式で示されるようなアミノキシロキサン類、メチルトリスシクロヘキシルアミノシラン等のアミノシラン類、メチルトリスイソプロペノキシシラン等のアルケノキシシラン類、下式で示されるような環状アミノキシロキサン類等が挙げられる。

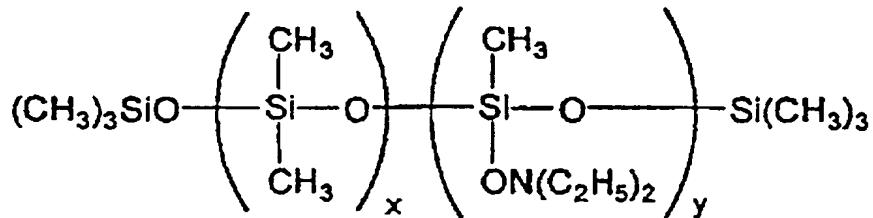
5

10

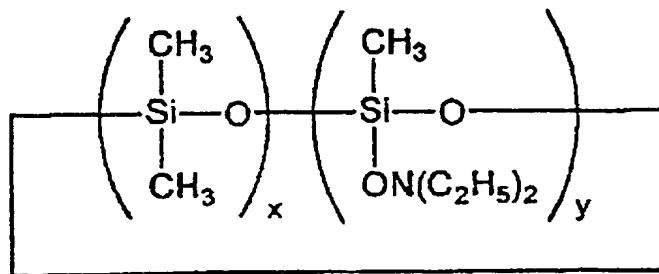


Rはメチル基、エチル基、ビニル基等。R'はメチル基、エチル基等。
mは0、1、2。

15



20



25 また、第一の本発明による硬化性組成物は、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、かつシラノール基を有さない重合体を含有しても構わない。

ケイ素原子に結合した加水分解性基を有し、かつシラノール基を有さない重合体の骨格としては、限定はされないが、ポリシロキサン系重合体、ポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体（ポリイソブチレン等）、ビニル系重合体（（メ

タ) アクリル系重合体、スチレン系重合体等) が挙げられる。

第一の本発明による硬化性組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。ケイ素原子

と結合した加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

第一の本発明による硬化性組成物には、用途に応じて各種の充填材を配合することができる。充填材としては木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス纖維、炭素纖維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、10 フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス纖維およびフィラメントのような纖維状充填材などが使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充15 填材をビニル系重合体（I）100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、ビニル系重合体（I）100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。20 これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

第一の本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。該可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレン

グリコールのエステル類；トリクロレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコール等のポリエーテル類、

5 あるいはこれらの分子に存在する水酸基の一部または全部をアルコキシ基等に変換したポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；ポリエステル系可塑剤類；等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）100重量部に対し、0～100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

第一の本発明による硬化性組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂、硫黄、シランカップリング剤、などの接着付与剤；シラノール基または加水分解性基を含有するポリシロキサンなどの変成剤；紫外線硬化性樹脂等のタックおよび耐候性改良剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などのような添加剤も任意に使用してよい。

垂れ防止材としてはポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられるが、使用目的または充填材、補強材等の配合によっては不要な場合がある。

着色剤としては必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等が使用できる。

物性調製剤としては各種シランカップリング剤、例えば、メチルトリメトキシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -アグリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -アグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピル

メチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。前記物性調製剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。

接着促進剤は本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有し、また各種プライマーを用いれば広範囲の材料に対し接着させることができるので必ずしも必要ではないが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種シランカプリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を1種または2種以上用いることによりさらに多種類の被着体に対しても接着性を改善することができる。

第一の本発明による硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調整してもよく、また、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。

第一の本発明による硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従ってこの組成物はシーリング材や接着剤、弹性接着剤、粘着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料等に利用することができる。

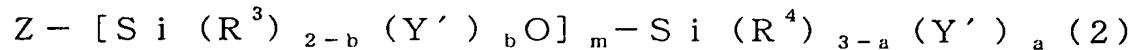
<<重合体（I I）の製造方法>>

次に第二の本発明を説明する。

第二の本発明においては、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることにより、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（I I）が製造される。なお、加水分解性シリル基とは、ケイ素原子に加水分解性基が結合してなる基を意味する。

ここで、ビニル系重合体（I）は第一の本発明において詳述したものである。

加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式(2)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO - (R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。 R^3 又は R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 Z は、5 炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、若しくは $(R')_3SiO - (R'$ は上記と同じ)、又は、水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は0、1、2又は3を示し、 b は0、1又は2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 Z が加水分解性基の場合、 $a + mb \geq 1$ であることを満足し、 Z が加水分解性基でない場合、 $a + mb \geq 2$ であることを満足するものとする。)ここで $m = 0$ であることが好ましい。

一般式(2)における加水分解性基(Y' 及び Z)としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基からなる群から選ばれることが好ましい。

加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、20 さらに具体的には、第一の本発明において例示した化合物を挙げることができる。この反応は、通常実施されている脱アルコール縮合反応等の条件により行えばよい。その反応条件はシラノール基及び加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物の置換基の種類によって変わるが、一般的に好ましい反応温度は0～100℃であり、更に好ましくは20～80℃である。また、好ましい反応時間は1～20時間であり、更に好ましくは2～8時間である。反応時の圧力は常圧、加圧及び減圧のいずれの状態であってもよいが、装置が簡単であり製造操作が容易であることから常圧とすることが好ましい。また、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

上記製造方法では、1モルのシラノール基に対して、ケイ素原子に結合した加

水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物1モルが反応することが好ましい。副反応を抑えるためには、加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物が過剰（より好ましくは大過剰）となる条件下で反応を行うことが好ましい。具体的には、シラノール基と1モルの加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物とのモル比が1:3以上（より好ましくは1:5以上）となる条件下で反応を行うことが好ましい。

尚、この反応は触媒の非存在下で行なうことが好ましいが、通常使用されるエステル交換触媒等を用いて反応を促進させてもよい。この触媒としては、Ti(OEt)₄、Ti(OBu)₄、Ti(OPr)₄、SnO、Sn(COO)₂、Bu₂SnO、Bi(OH)₃、Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、Pb(CH₃COO)₂·3H₂O、Pb(C₆H₅COO)₂·H₂O、PbO、Sn₂O₃、Al(CH₃COO)₃、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O、Co(CH₃COO)₂·4H₂O、Cd(CH₃COO)₂、Cd(COO)₂、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジマレート、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジオクチルスズマーカプチド及びスタナスオクトエートオクテン酸鉛等の有機金属系触媒、トリエチレンジアミン、テトラメチルグアニジン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、p-トルエンスルホン酸及び三フッ化酢酸等が挙げられる。このうち、p-トルエンスルホン酸又は三フッ化酢酸を用いることが好ましい。これらの触媒を使用する場合、その使用量はシラノール基及び加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物の合計量に対して0.1~5重量%とすることが好ましい。

また、上記反応は無溶剤で行なうことが好ましいが、反応を制御しやすくしたり、反応液の粘度を低減させたりする等の目的で有機溶媒を使用してもよい。この有機溶媒としては、原料及び生成物を溶解可能であり且つ反応条件下で不活性であるものを用いればよく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン及びミネラルスピリッツ等が好適である。

また、第二の本発明は、以上のような製造方法により得ることができる、少な

くとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（II）でもある。この重合体はここに記載した方法により製造されたものに限定されるものではない。

5 <<硬化性組成物>>

第二の本発明による少なくとも1つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（II）は、加水分解性シリル基の縮合反応を利用して硬化性組成物に用いることができる。以下の説明において、第二の本発明による少なくとも1つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を重合体（II）と表わすことがある。

第二の本発明による硬化性組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-

メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量はビニル系重合体(I I)に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることができるので必ずしも必要ではないが、各種基材、部品、支持体、被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。

接着促進剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール(たとえば、カシューオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど)などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシ

シラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基を有する化合物； γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基を有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物あるいは一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物； γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基を有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物、一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアネート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

上記接着促進剤は、ビニル系重合体（II）100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が発現しにくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシラン、マーグリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。ビニル系重合体（II）100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルトギ酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基を有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。ビニル系重合体（II）100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

第二の本発明による硬化性組成物には、用途に応じて各種の充填材を配合することができる。充填材としては木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化

チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材などが使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームド

5 シリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材をビニル系重合体（II）100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜

10 鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、ビニル系重合体（II）100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

第二の本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。該可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類、あるいはこれらの分子に存在する水酸基の一部または全部をアルコキシ基等に変換したポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；ポリエステル系可塑剤類；等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑

剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、ビニル系重合体(I I)100重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

第二の本発明による硬化性組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂、硫黄、シランカップリング剤、などの接着付与剤；シラノール基または加水分解性基を含有するポリシロキサンなどの変成剤；紫外線硬化性樹脂等のタックおよび耐候性改良剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などのような添加剤も任意に使用してよい。

垂れ防止材としてはポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられるが、使用目的または充填材、補強材等の配合によっては不要な場合がある。

着色剤としては必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等が使用できる。

物性調製剤としては各種シランカップリング剤、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。前記物性調製剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。

第二の本発明による硬化性組成物には、加水分解性シリル基を有する他の重合体を添加しても構わない。加水分解性シリル基を有する他の重合体の骨格としては、限定はされないが、ポリシロキサン系重合体、ポリエーテル系重合体、炭化

水素系重合体（ポリイソブチレン等）等が挙げられる。

第二の本発明による硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調整してもよく、また、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材
5 と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。

第二の本発明による硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従ってこの組成物はシーリング材や接着剤、弹性接着剤、粘着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料等に
10 利用することができる。

重合体（II）含有組成物をシーリング材組成物として用いる場合、重合体（II）の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であること
が好ましい。

第二の本発明による硬化性組成物をシーリング材組成物として用いる場合に、
15 機械物性の調整を目的として添加できる充填材をさらに詳しく述べると、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどの充填材；石綿、
20 ガラス纖維およびフィラメントのような纖維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材をビニル系重合体（II）100重量部に対して1～200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、ビニル系重合体（II）100重量部に対して1～200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

また物性および粘度の調整のために添加できる可塑剤をさらに詳しく述べると、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳5
5 香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキル10
10 ジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類、あるいはこれらの分子に存在する水酸基の一部または全部をアルコキシ基等に変換したポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；ポリエステル系可塑剤類；等を単独、または2種以上混合して使用15
15 することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、ビニル系重合体（I I）100重量部に対して0～100重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

シーリング用組成物として用いる場合、第二の本発明による硬化性組成物は、20
20 すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。

重合体（I I）含有組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、重合体（I I）のT_gは、-20℃以下であることが好ましく、また、その分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。また、基材との粘着性をより向上させるためには、酸基含有モノマーを共重合することが好ましい。

第二の本発明による硬化性組成物を粘着剤組成物として用いる場合、ビニル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエンーフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

作業性を調節するために用いる溶剤についてさらに詳しく述べると、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

可塑剤としては、特に限定はされないが、例えば、液状ポリブテン、鉱油、ラノリン、液状ポリイソブレンおよび液状ポリアクリレートなどを挙げることができる。充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、チタン白、炭酸カルシウム、クレーおよび各種顔料などを挙げることができる。老化防止剤としては、特に限定はされないが、例えば、ゴム系酸化防止剤（フェノール系、アミン系）および金属ジチオカルバメートなどを挙げることができる。以上に挙げた粘着性付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することができる。例えば、合成樹脂製または变成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス纖維布などの基質材料に溶剤型、エマルション型またはホットメルト型等の形で上記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。

重合体（II）含有組成物を塗料用組成物として用いる場合には、塗膜の硬度が要求されるため、ある程度の架橋密度が必要となる。そのため、塗料用途に用いられる重合体（II）としては、架橋性シリル基価が20～200程度のものが好ましい。すなわち、架橋性シリル基を有する单量体を共重合しない場合には、重合体（II）の数平均分子量は、500～5000程度が好ましい。ただし、

数平均分子量が 500 より大きいものでも、架橋性シリル基を有する単量体を共重合することにより用いることができる。塗料用途に用いられる重合体 (I I) の T_g としては、-30°C ~ 100°C が好ましく、-10°C ~ 60°C がより好ましい。用いるビニル系単量体の種類と割合を調整することにより、希望の T_g を有する重合体を合成することができる。また、重合体 (I I) 含有組成物を塗料用組成物として用いる場合、重合体 (I I) に加えて、従来公知の架橋性シリル基を有する低分子化合物、従来公知の架橋性シリル基を有するポリマー、従来公知の塗料用樹脂などが含まれていてもよい。

第二の本発明による硬化性組成物をハイソリッドの塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基価の高いビニル系重合体を得る方法として好ましい方法に、製造方法が簡便であることから一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を他のビニル系モノマーと共に重合させる方法も挙げられる。これらを用いれば塗料のハイソリッド化が可能となる。

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の中でも、特に架橋性シリル基がアルコキシリル基である化合物がコストや安定性の面で好ましく、例えば、

$CH_2=CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCO_2(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$ が特に好ましい。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、他のビニル系モノマーの共重合比としては特に制限はないが、同化合物は全重合組成中、1 ~ 50 モル%、好ましくは 2 ~ 40 モル%、さらに好ましくは 3 ~ 30 モル% がよい。一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の量が 1 モル% 未満であると硬化が不十分となり、50 モル% を越えると、貯蔵安定性が悪くなる。

この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流展剤や消泡剤、帯電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組

成物として述べた添加剤に加えて添加することができる。この塗料用組成物に用いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に応じて適宜選択

5 することができ、また、混合して用いることも可能である。

ビニル系重合体（II）に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200℃、好

10 ましくは50～180℃である。

この塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

第二の本発明による硬化性組成物をハイソリッド化が可能でかつ弹性的な性質

15 に優れた塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖末端にあるのが好ましいが、架橋点間分子量を調節するために一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を少量、共重合させることにより分子鎖中に架橋性シリル基を導入してもかまわない。

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などを例示することができる。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流展剤や消泡剤、帶電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組成物として述べた添加剤に加えて添加することができる。この塗料用組成物に用いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、

5 酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に応じて適宜選択することができ、また、混合して用いることも可能である。

ビニル系重合体（II）に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基10 の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200℃、好ましくは50～180℃である。

この塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した15 後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

重合体（II）含有組成物を接着剤用組成物として用いる場合、重合体（II）の分子量（重量平均分子量）は、1000から1000000であることが好ましい。この重合体（II）を、従来公知の縮合硬化剤など組み合わせることにより、一液型もしくは二液型接着剤として用いることができる。重合体（II）含有組成物を接着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、粘着性付与剤、カップリング剤、撓変剤、無機充填剤および安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂などを挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定はされないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などが挙げられる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、チタン白、炭酸カルシウム、クレーなどを挙げることができる。撓変剤としては、特に限定されないが、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、紫外線吸収剤、酸化

防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤などを挙げることができる。以上に挙げた粘着性付与剤、カップリング剤、搖変剤、無機充填剤および安定剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記接着剤の用途としては、特に限定はされないが、例えば、食品包装用接着

5 剤、靴・履物用接着剤、美粧紙用接着剤、木材用接着剤、構造用（自動車、浄化槽、住宅）接着剤、磁気テープバインダー、繊維加工用バインダー、繊維処理剤などが挙げられる。重合体（II）含有組成物を人工皮革用及び／または合成皮革用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、人工皮革や合成皮革に用いられる従来公知の化合物をすべて用いることができる。たとえば、
10 鎮長伸長剤、溶剤などである。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、顔料、染料、界面活性剤、繊維柔軟剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、防かび剤、無機充填剤、有機充填剤、艶消し剤、消泡剤なども使用できる。

この組成物は、人工皮革に、また、乾式法の合成皮革や湿式法の合成皮革に用

いることができる。重合体（II）含有組成物を印刷インキ組成物として用いる

15 場合、この組成物中には、必要に応じて、印刷インキに用いられる従来公知の化合物を総て用いる事ができる。たとえば、溶剤等である。溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、M E K、M I B K、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、T H F、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルプアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエスチル類を、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤などが使用できる。また、印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エスチル系ポリマー等を混合することはさしつかえない。

重合体（II）含有組成物を床材用樹脂組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、床材用樹脂組成物に用いられる従来公知の化合物を総て用いることができる。たとえば、溶剤などである。溶剤としては、例えば、エタ

ノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、M E K、M I B K、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、T H F、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルプアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用いることができる。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、可塑剤、粘着性付与剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などを使用することができる。

上記床材用樹脂組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、船舶や建物の床材、塗膜防水材、シート防水材、吹き付け防水材、シーリング材、人工芝などの接着剤、道路舗装用アスファルト改質材、テニスコート・陸上競技場の弾性舗装材、塗り床材コンクリート保護膜などが挙げられる。

重合体（I I）含有組成物を発泡組成物として用いる場合、重合体（I I）の分子量（重量平均分子量）は、1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 であることが好ましい。この場合、水、界面活性剤（例えば、シリコン系、非イオン系、イオン系等）、添加剤（例えば、難燃剤、抗微生物剤、着色剤、充填剤、安定剤等）、発泡剤などが含まれていてもよい。

<<重合体（I I I）の製造方法>>

次に第三の本発明を説明する。

第三の本発明においては、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、一般式（3）で表わされるケイ素化合物を反応させることにより、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体（I I I）が製造される。



（式中、Rは、炭素数1~14の炭化水素基、又は炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基であり、2つあるRは同一でも異なっていてもよい。Xは加水分解性基であり、Gは炭素数1~4のアルキレン基であり、Lは水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基である。）

なお、本発明におけるアクリル官能性基とは、 $-C(O)C(L)=CH_2$ (Lは上記に同じ) で表される基を意味するものである。

また、重合体 (I) は第一の本発明において詳述したものである。

一般式 (3) において、限定はされないが、Gは $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、
5 $-CH_2CH_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ で表される基であり、
Lは水素原子又はメチル基である。

この反応において、Xは重合体 (I) のシラノール基と縮合してシロキサン (即ち、 $Si-O-Si$) 結合を形成することができる、または加水分解して $SiOH$ 基を形成することができる、ケイ素に結合した加水分解性基であり、そして上記ケイ素化合物の方は次に重合体 (I) のシラノール基と縮合してシロキサン結合を形成する。X基は、シラノール末端ビニル系重合体 (I) を製造するために使用された、好ましくは一般式 (17) で表されるケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物に関連して既に述べた、ケイ素原子に結合した加水分解性基のなかから選択される。好ましくはXは塩素 15 であり、そして特に好ましいケイ素化合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロロシランまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシランかのいずれかである。

この反応は典型的に有機溶媒溶液 (例えば、テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物) の中で行われる。熟練した技術者は理解するように、この縮合のため用いられる反応温度は個々のX基に依存するであろう。何故ならばある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のものは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要とするからである。その要求される特定な組み合わせは当業者の知識の十分範囲内にあり、そして最適の組み合わせは型どおりの実験により容易に決定される。ある好ましい実施態様において、Xは塩素でありかつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは0～100°Cである。

また、第三の本発明は、以上のような製造方法により得ることができる、少な

くとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体（I I I）でもある。この重合体はここに記載した方法により製造されたものに限定されるものではない。

第三の本発明によるビニル系重合体（I I I）の分子量分布、すなわち重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w／M_n）については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るために、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーエーションクロマトグラフィー（G P C）で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやT H Fを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

15 <<硬化性組成物>>

第三の本発明による少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、硬化性組成物の主成分とすることができる。

第三の本発明による硬化性組成物は、限定はされないが、加熱により、あるいは、光及び／又は電子線の照射により硬化することができるものである。

20 <光及び／又は電子線硬化性組成物>

以下に光及び／又は電子線の照射により硬化する硬化性組成物について説明する。

この光及び／又は電子線硬化性組成物は、好ましくは、光重合開始剤を含有する。

25 本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、

3-ブロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、
5 3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500 nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001～10重量部が好ましい。

第三の本発明による硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び/又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共

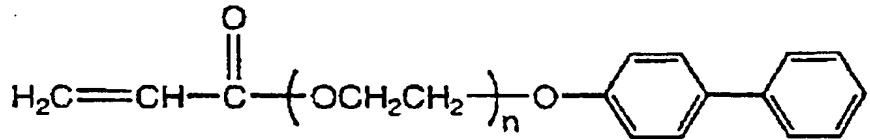
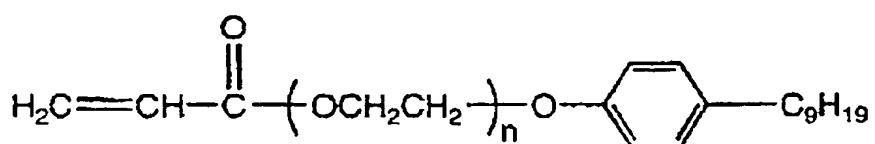
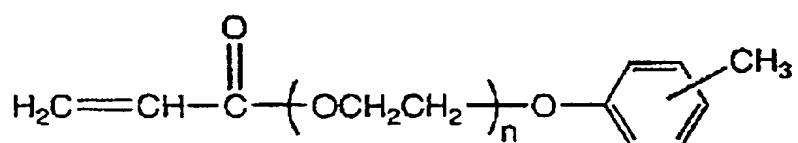
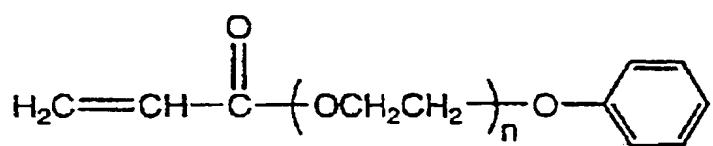
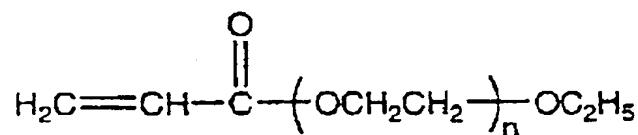
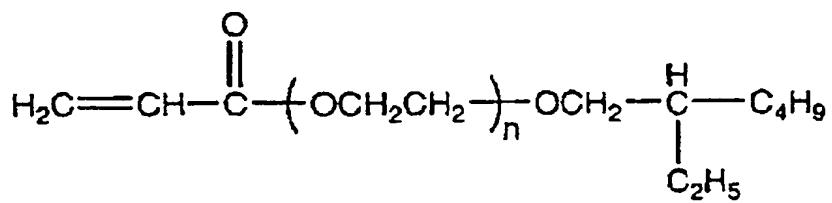
5 役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する（メタ）アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、（メタ）アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

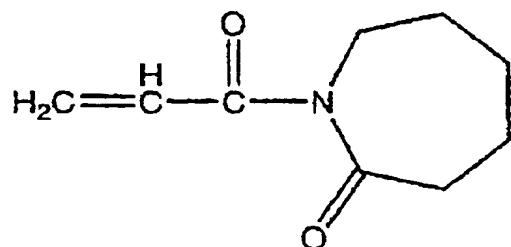
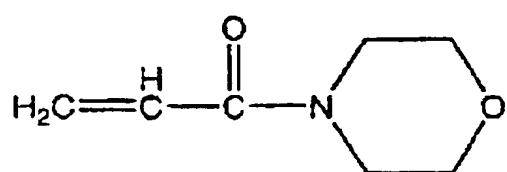
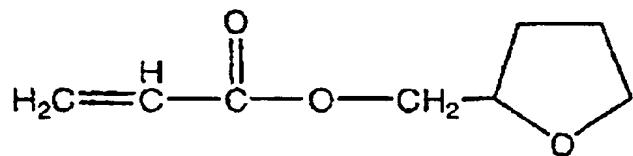
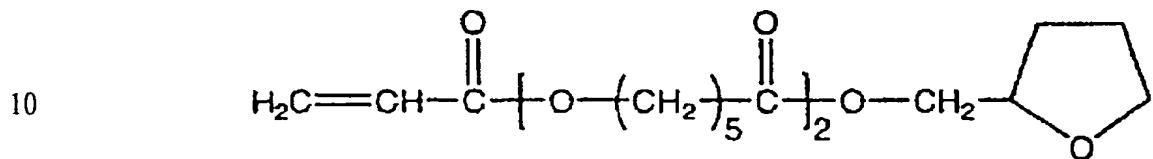
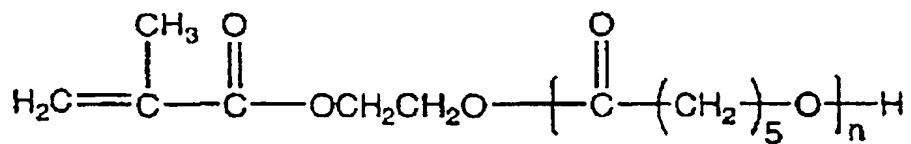
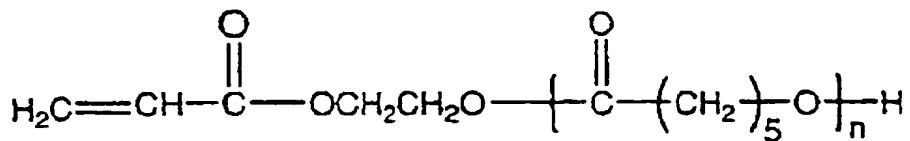
10 上記のモノマーの具体例としては、（メタ）アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。（メタ）アクリレート系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

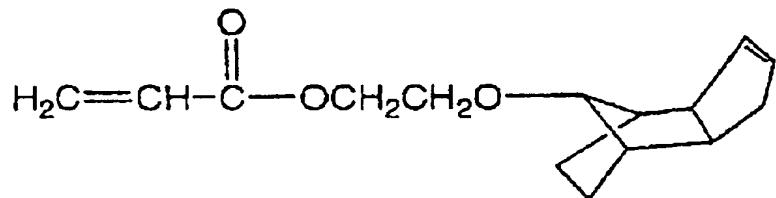
15

20

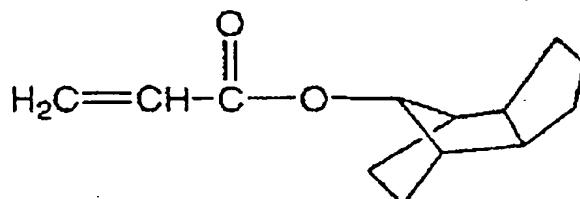
25



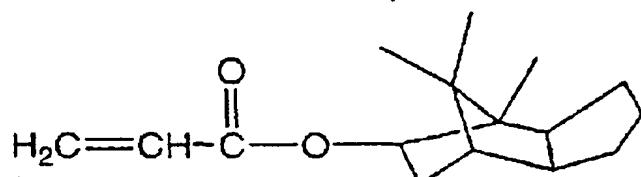




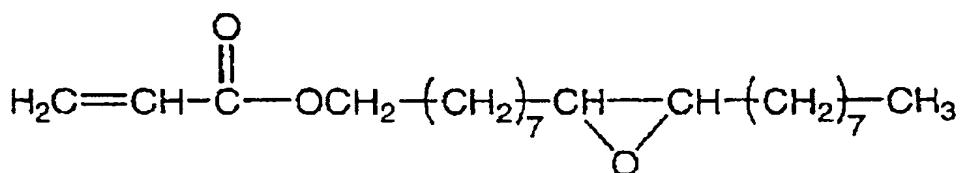
5



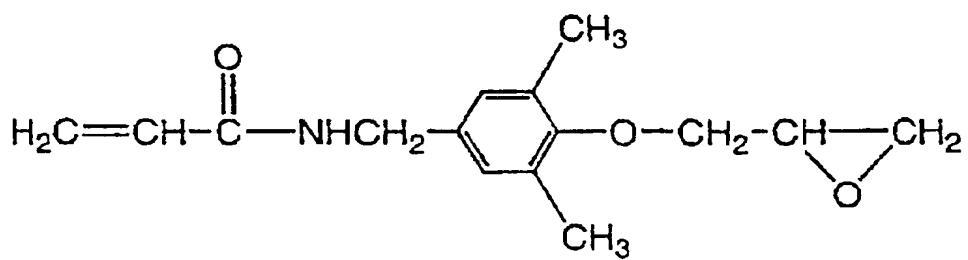
10



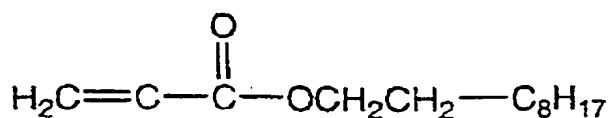
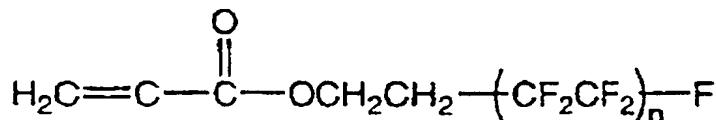
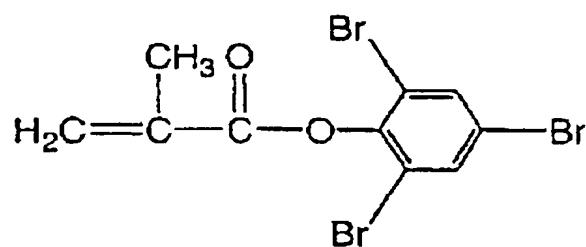
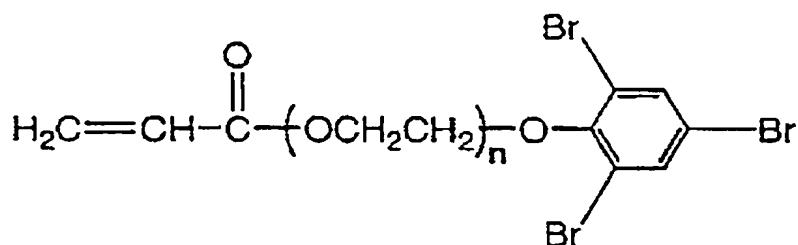
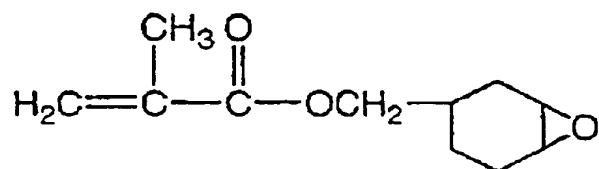
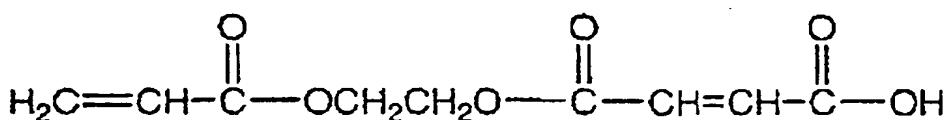
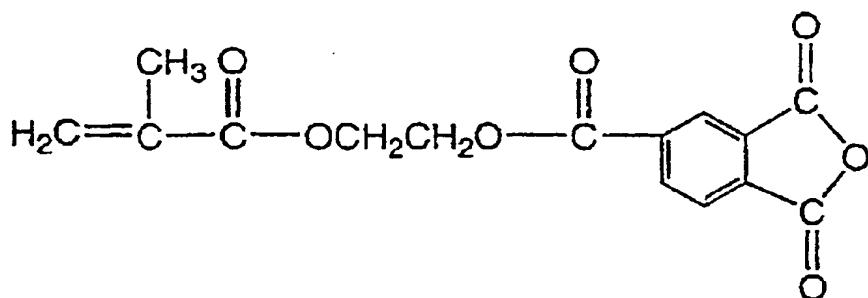
15



20



25



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

5 多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデ

10 カンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレンジリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレンジリコール、エチレンジリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレンジリコール、ポリエチレンジリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等)を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して

(メタ) アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

5 また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

10 このような光及び／又は電子線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び／又は電子線の照射が挙げられる。

15 第三の本発明によるビニル系重合体は、上記の光及び／又は電子線硬化性組成物以外に、各種の硬化性組成物に利用でき、また、マクロモノマーとしての利用が可能である。本発明の硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

20

＜熱硬化性組成物＞

以下に本発明の加熱により硬化する硬化性組成物について説明する。

本発明の熱硬化性組成物は、好ましくは、熱重合開始剤を含有する。

本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル) (VAZO 52)、2,

2' - アゾビス (イソブチロニトリル) (VAZO 64) 、 2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル (VAZO 67) 、 1, 1 - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全て DuPont Chemical から入手可能) 、 2, 2' - アゾビス (2 - シクロプロピルプロピオニトリル) 、 及び 2, 2' - アゾビス (メチルイソブチレート) (V - 601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobel から入手可能) 、ジ (2 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochem から入手可能) 、 t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (Trigonox 21 - C50) (Akzo Nobel から入手可能) 、 及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ; 有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系; 並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル 1, 1, 2, 2 - エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2' - アゾビス (メチルイソブチレート) 、 t - ブチルパーオキシピバレート、及びジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

第三の本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好ましくは約0.5 0.25～2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

第三の本発明による硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

上記のモノマーの具体例としては、上述した光及び／又は電子線硬化性組成物についての説明の中で述べた(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどのモノマーを用いることができる。

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性

が良好であるという理由からさらに好ましい。

本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常 50℃～200℃の範囲内が好ましく、70℃～130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常 1 分～10 時間の範囲内である。

第三の本発明による重合体は、熱硬化性組成物以外に、各種の硬化性組成物に利用でき、また、マクロモノマーとしての利用が可能である。本発明の硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

15

<その他の硬化>

さらに、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体はアミン橋かけ剤の添加により、すなわち、ミカエル付加反応を経由して硬化されることができることもまたここにおいて予期されている。

20

発明を実施するための最良の形態

以下にこの発明を実施例に基づき説明するが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、G P Cカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、G P C溶媒としてクロロホルムを用いた。ま

た、¹H-NMRは、Varian Gemini-300MHzを用いてCD C₁₃中で測定した。

(製造例1) アルケニル基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成

5 還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr (3.39 g、0.059mol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (111.9mL) を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (200g)、2、5-ジプロモアジピン酸ジエチル (23.4 g、0.065mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.5mL) 10 (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル (800g) を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン (2.5mL) を追加した。反応開始より380分経過後に1,7-オクタジエン (288mL、215g、1.95mol)、トリアミン (4.0mL) を加え、引き続き70℃で8時間加熱攪拌した。

15 反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより重合体 [1]を得た。

還流管付2Lセパラブルフラスコに、上記重合体 [1] (1000g)、安息香酸カリウム (34.8g)、N,N-ジメチルアセトアミド (1000mL) を仕込み、窒素気流下100℃で15時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチルアセトアミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBrおよび余剰な安息香酸カリウム) を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体 [2]を得た。

還流管付2L丸底フラスコに、重合体 [2] (1000g)、珪酸アルミ (200g、協和化学製、キヨーワード700PEL)、トルエン (5.0L) を仕込み、窒素気流下100℃で6時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体 [3]を得た。

(実施例1) シラノール末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成

製造例1で合成された重合体 [3] (10g) を30mLの耐圧反応容器に仕

込み、窒素置換した。クロロジメチルシラン（0. 34 mL、3. 1 mmol）、0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（1. 32×10^{-6} mol/mL；キシレン溶液）0. 079 mL、トルエン（2. 0 mL）を加え、100°Cに加熱攪拌した。3時間後、0価白金の1, 1, 5, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（1. 32×10^{-6} mol/mL；キシレン溶液）0. 071 mLを追加し、更に6時間100°Cで加熱攪拌した。反応物の揮発分を80°Cで加熱減圧留去することによりクロロジメチル末端ポリ（アクリル酸ブチル）（重合体[5]）を得た。

重合体[5]をテトラヒドロフラン（10 mL）に溶解させ、50°Cで加熱攪拌した。10% NaHCO₃水溶液10 mLを滴下し、更に1時間加熱攪拌した。反応混合物を分液ろうとに移し、酢酸エチル（20 mL）を加え、ブラインで有機層を洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、ろ過してから溶媒を加熱減圧留去することにより、シラノール基末端ポリ（アクリル酸ブチル）（重合体[6]）を得た。

15

（実施例2）硬化物の作成

実施例1で得られた重合体[6]100部、メチルトリイソプロペノキシシラン3部、錫系硬化触媒1部をよく混合し、組成物とした。組成物を型枠に流し込み、室温で硬化させたところ、ゴム弾性を有する硬化物が得られた。

20

（実施例3）メタクリロイル末端ポリ（アクリル酸ブチル）の合成

10 mL フラスコに実施例1で得られた重合体[6]1. 00 gを秤量し、窒素置換し、テトラヒドロフラン（1. 5 mL）を加えた。トリエチルアミン（0. 022 mL、0. 16 mmol）を加えた後、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン（0. 023 mL、0. 10 mmol）を加えた。混合物は白濁し、塩の生成が確認できた。室温で数時間攪拌し、トルエンで希釈し、濾過精製し、目的のメタクリロイル基（CH₂=C(CH₃)CO₂-）を末端に有するポリ（アクリル酸ブチル）（重合体[7]）を得た。¹H-NMRで構造を確認した。

(実施例 4) ジイソプロペノキシメチルシリル末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成

10 mL フラスコに実施例 1 で得られた重合体 [6] 1. 00 g を秤量し、空

5 素置換し、テトラヒドロフラン (1. 5 mL) を加えた。メチルトリイソプロペノキシラン (0. 12 mL, 0. 47 mmol) を加え、50 °C で攪拌した。エバポレーターで揮発分を留去した。ゲル化は発生せず、油状の目的のジイソプロペノキシメチルシリル末端ポリ(アクリル酸ブチル) (重合体 [8]) を得た。

¹H-NMR で構造を確認した。

10

産業上の利用可能性

本発明の、末端にシラノール基又は加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、好ましくはリビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合を利用することにより製造されるので、官能化率が高く、分子量分布が狭い等の 15 ように構造がよく制御される。従って通常のラジカル重合により製造される、同等の分子量を有する重合体に比較して粘度が低く、硬化性組成物として用いる際に、取扱いが容易であると期待される。さらに、この重合体は硬化性の高い組成物を与えることができる。

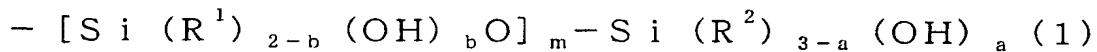
本発明の、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体 20 も同様に、好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造されるため、官能基導入率、分子量分布等がよく制御されており、この重合体を各種硬化性組成物に用いた場合の物性の改善及び制御が可能である。

請求の範囲

1. 少なくとも一つの末端にシラノール基を有することを特徴とするビニル系重合体。

5 2. 主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーを重合してなる請求項1記載の重合体。

10 3. シラノール基は一般式(1)で示されるものである請求項1又は2記載の重合体。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO -$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。 R^1 又は R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2又は3を示し、 b は0、1又は2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

20 4. 一般式(1)において $m=0$ である請求項3記載の重合体。

5. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.8未満である請求項1～4のいずれか一項に記載の重合体。

6. 主鎖がリビングラジカル重合により製造される請求項1～5のいずれか一項に記載の重合体。

7. リビングラジカル重合は原子移動ラジカル重合である請求項6記載の重合体。

8. 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体である請求項7記載の重合体。

9. 原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項 8 記載の重合体。

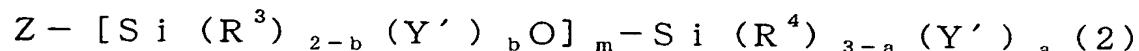
10. 少なくとも一つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いて前記加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の重合体。

5 11. ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物は、クロロジメチルシランである請求項 10 記載の重合体。

12. 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10 13. 更に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を 2 つ以上有するケイ素化合物を含有する請求項 12 記載の硬化性組成物。

14. ケイ素原子に結合した加水分解性基を 2 つ以上有するケイ素化合物は、下記一般式 (2) で示されるものである請求項 13 記載の硬化性組成物。



15 (式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は $(R')_3SiO - (R'$ は炭素数 1 ~ 20 の 1 倍の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい) で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。 R^3 又は R^4 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 Z は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、若しくは $(R')_3SiO - (R'$ は上記と同じ)、又は、水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は 0、1、2 又は 3 を示し、 b は 0、1 又は 2 を示す。 m は 0 ~ 19 の整数である。ただし、 Z が加水分解性基の場合、 $a + mb \geq 1$ であることを満足し、 Z が加水分解性基でない場合、 $a + mb \geq 2$ であることを満足するものとする。)

20 15. 一般式 (2) における加水分解性基 (Y' 及び Z) は、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基及びアルケノキシ基からなる群より選ばれる基である請求項 14 記載の硬化性組成物。

16. 更に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有しあつシラノール基を有さない重合体、を含有する請求項12～15のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

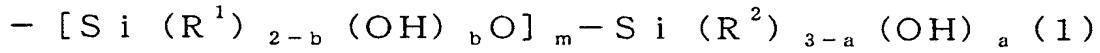
17. 5 ケイ素原子に結合した加水分解性基を有しあつシラノール基を有さない重合体の骨格が、ポリシロキサン系重合体、ポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体、及びビニル系重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項16記載の硬化性組成物。

18. 10 ケイ素原子に結合した加水分解性基を有しあつシラノール基を有さない重合体の骨格が、ポリイソブチレン、(メタ)アクリル系重合体、及びスチレン系重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項17記載の硬化性組成物。

19. 15 少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることを特徴とする、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体(II)の製造方法。

20. 20 ビニル系重合体(I)の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーを重合して製造されるものである請求項19記載の製造方法。

21. 25 ビニル系重合体(I)のシラノール基は、一般式(1)で示されるものである請求項19又は20記載の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO - (R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリコキシ基を示す。 R^1 又は R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2又は3を示し、 b は0、1又は2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足す

るものとする。)

22. 一般式(1)において $m=0$ である請求項21記載の製造方法。

23. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した、ビニル系重合体(I)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が

5 1.8未満である請求項19~22のいずれか一項に記載の製造方法。

24. ビニル系重合体(I)の主鎖が、リビングラジカル重合により製造されるものである請求項19~23のいずれか一項に記載の製造方法。

25. リビングラジカル重合は原子移動ラジカル重合である請求項24記載の製造方法。

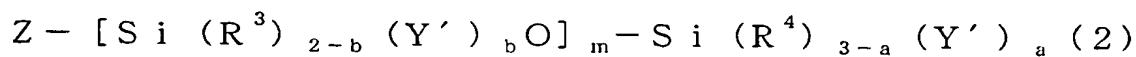
10 26. 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体である請求項25記載の製造方法。

27. 原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項26記載の製造方法。

28. ビニル系重合体(I)は、少なくとも一つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いて前記加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものである請求項19~27のいずれか一項に記載の製造方法。

29. ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物は、クロロジメチルシランである請求項28記載の製造方法。

30. ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物は、下記一般式(2)で示されるものである請求項19~29のいずれか一項に記載の製造方法。



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基若しくは炭素数7~20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO$ -(R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。 R^3 又は R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 Z は、

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、若しくは (R') ₃SiO- (R' は上記と同じ)、又は、水酸基以外の加水分解性基を示す。a は 0、1、2 又は 3 を示し、b は 0、1 又は 2 を示す。m は 0 ~ 19 の整数である。ただし、Z が加水分解性基の場合、a + m b ≥ 1 であることを満足し、Z が加水分解性基でない場合、a + m b ≥ 2 であることを満足するものとする。)

3.1. 一般式 (2) における加水分解性基 (Y' 及び Z) は、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基及びアルケノキシ基からなる群より選ばれる基である請求項 3.0 記載の製造方法。

3.2. 一般式 (2) において m = 0 である請求項 3.0 又は 3.1 記載の製造方法。

3.3. 請求項 1.9 ~ 3.2 のいずれか一項に記載の製造方法により得ができる、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

3.4. 請求項 3.3 記載の少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

3.5. 少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) に、一般式 (3) で表わされるケイ素化合物を反応させることを特徴とする、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体 (III) の製造方法。



(式中、R は、炭素数 1 ~ 14 の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基であり、2 つある R は同一でも異なっていてもよい。X は加水分解性基であり、G は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、L は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。)

3.6. 一般式 (3) において、G は、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、又は-CH₂CH(CH₃)CH₂- で表される基であり、L は、水素原子又はメチル基である請求項 3.5 記載の製造方法。

3.7. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のモノ

マーを重合して製造されるものである請求項 3 5 又は 3 6 記載の製造方法。

3 8. ビニル系重合体 (I) のシラノール基は一般式 (1) で示されるものである請求項 3 5 ~ 3 7 のいずれか一項に記載の製造方法。

- [Si (R¹)_{2-b} (OH)_b O]_m - Si (R²)_{3-a} (OH)_a (1)

5 (式中、R¹ 及び R² は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基若しくは炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は (R')₃ Si O - (R' は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい) で示されるトリオルガノシリキシ基を示す。R¹ 又は R² が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。a は 0、1、2 又は 3 を示し、b は 0、1 又は 2 を示す。m は 0 ~ 19 の整数である。ただし、a + m b ≥ 1 であることを満足するものとする。)

3 9. 一般式 (1) において m = 0 である請求項 3 8 記載の製造方法。

4 0. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、リビングラジカル重合により製造されるものである請求項 3 5 ~ 3 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

4 1. リビングラジカル重合は原子移動ラジカル重合である請求項 4 0 記載の製造方法。

4 2. 原子移動ラジカル重合の触媒である金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体である請求項 4 1 記載の製造方法。

20 4 3. 原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項 4 2 記載の製造方法。

4 4. ビニル系重合体 (I) は、少なくとも一つの末端にアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いて前記加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものである請求項 3 5 ~ 4 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

4 5. ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物は、クロロジメチルシランである請求項 4 4 記載の製造方法。

4 6. 請求項 3 5 ~ 4 5 のいずれか一項に記載の製造方法により得ることができる、少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体。

4 7. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1. 8 未満である請求項 4 6 記載の重合体。

4 8. 請求項 4 6 又は 4 7 記載の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

4 9. 更に光重合開始剤を含有することで、光及び／又は電子線の照射により硬化する請求項 4 8 記載の硬化性組成物。

5 0. 光重合開始剤は光ラジカル開始剤である請求項 4 9 記載の硬化性組成物。

5 1. 光重合開始剤は光アニオン開始剤である請求項 4 9 記載の硬化性組成物。

10 5 2. 更に熱重合開始剤を含有することで、加熱により硬化する請求項 4 8 記載の硬化性組成物。

5 3. 更に、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項 4 8 ～ 5 2 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

15 5 4. 更に、アニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項 4 8 ～ 5 2 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

5 5. ラジカル重合性の基又はアニオン重合性の基は、アクリル官能性基である請求項 5 3 又は 5 4 記載の硬化性組成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F8/42, 8/00, C08F299/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08F8/00-8/42, C08F299/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-325324, A (Dow Corning Corporation), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; page 5, column 7, line 39 to column 8, line 38; page 6, column 9, lines 5-8; page 7, column 11, lines 6-9; chemical formula 7, Example 1 & US, 5561210, A & EP, 745614, A	1-9, 12-13, 19-23
A		10, 11, 14-18, 24-55
X	JP, 1-197509, A (Dow Corning Corporation), 09 August, 1989 (09.08.89), Claims	33, 34
A	& US, 4808664, A & EP, 320259, A	1-32, 35-55

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 November, 1999 (29.11.99)	Date of mailing of the international search report 14 December, 1999 (14.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F 8/42, 8/00, C08F 299/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F 8/00-8/42, C08F 299/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-325324, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 10. 12. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲, 第5頁第7欄第39行-第8欄第38行, 第6頁第9欄第5行-第8行, 第7頁第11欄第6行-第9行, 化学式7, 実施例1 & US, 5561210, A & EP, 745614, A	1-9, 12-13, 19-23
A		10, 11, 14-18, 24-55
X	JP, 1-197509, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 9. 8. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲 & US, 4808664, A & EP, 320259, A	33, 34
A		1-32, 35-55

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 11. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F8/42, 8/00, C08F299/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F8/00-8/42, C08F299/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-325324, A (Dow Corning Corporation), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; page 5, column 7, line 39 to column 8, line 38; page 6, column 9, lines 5-8; page 7, column 11, lines 6-9; chemical formula 7, Example 1	1-9, 12-13, 19-23
A	& US, 5561210, A & EP, 745614, A	10, 11, 14-18, 24-55
X	JP, 1-197509, A (Dow Corning Corporation), 09 August, 1989 (09.08.89), Claims	33, 34
A	& US, 4808664, A & EP, 320259, A	1-32, 35-55

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
29 November, 1999 (29.11.99)Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

PCT

EP US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 R426.MS-144	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP99/04748	国際出願日 (日.月.年)	02.09.99	優先日 (日.月.年)	02.09.98
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社				

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 C08F8/42, 8/00, C08F299/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 C08F8/00-8/42, C08F299/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-325324, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 10. 12. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲, 第5頁第7欄第39行-第8欄第38行, 第6頁第9欄第5行-第8行, 第7頁第11欄第6行-第9行, 化学式7, 実施例1 & US, 5561210, A & EP, 745614, A	1-9, 12-13, 19-23
A		10, 11, 14-18, 24-55
X	JP, 1-197509, A (ダウ・コーニング・コーポレーション), 9. 8. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲 & US, 4808664, A & EP, 320259, A	33, 34
A		1-32, 35-55

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 11. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J 8215



電話番号 03-3581-1101 内線 6827

THIS PAGE BLANK (USPTO)